



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 38 08 623 C 2

⑤1 Int. Cl. 8:
C08L 77/00
C 08 K 3/34
C 08 K 5/17
C 08 J 3/20

⑳ Aktenzeichen: P 38 08 623.9-43
㉔ Anmeldetag: 15. 3. 88
㉕ Offenlegungstag: 6. 10. 88
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 1. 98

DE 38 08 623 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

18.03.87 JP P 63365/87 03.07.87 JP P 167250/87

⑦3 Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:

Blumbach, Kramer & Partner, 81245 München

⑦2 Erfinder:

Okada, Akane, Nagoya, Aichi, JP; Kawasumi,
Masaya, Aichi, JP; Kohzaki, Masao, Aichi, JP;
Fujimoto, Megumi, Nagoya, Aichi, JP; Kojima,
Yoshitsugu, Aichi, JP; Kurauchi, Toshio, Nagoya,
Aichi, JP; Kamigaito, Osami, Nagoya, Aichi, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

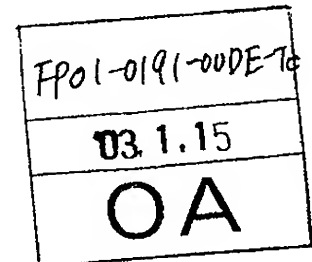
DE 36 32 865 A1

⑤4 Verbundmaterial, enthaltend ein polyamidhaltiges Harz und ein Schichtsilikat und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Verbundmaterial, enthaltend

- ein polyamidhaltiges Harz,
- ein darin dispergiertes schichtförmiges Silicat mit einer Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einem Zwischenschichtabstand von nicht weniger als 3,0 nm (30 Å); und
- wenigstens einen Zusatz aus der aus Polyaminen als Mittel zur Steuerung der Harzstruktur, Phenolderivaten als Stabilisatoren, phosphororganischen Verbindungen als Stabilisatoren, Metallsalzen von Phosphorsäure als Keimbildner, Metallsalzen von Stearinsäure als Keimbildner, Talkum als Keimbildner und Natriumphenylphosphinat als Keimbildner bestehenden Gruppe, wobei das Polyamin gewählt ist aus der aus Diaminen, Triaminen, Tetraminen und Pentaminen bestehenden Gruppe.

DE 38 08 623 C 2



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials mit hoher mechanischer Festigkeit und Wärmebeständigkeit. Insbesondere betrifft die Erfindung ein wirtschaftliches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das aus einem Polymer, wie Polyamid, und einem ein Tonmineral darstellenden schichtförmigen Silicat zusammengesetzt ist, die über ionische Bindungen aneinander gebunden und gleichmäßig miteinander vermischt sind.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, ein organisches polymeres Material einem anorganischem Material, wie Calciumcarbonat, Tonmineral und Glimmer, einzuverleiben, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Bei einem dieser Versuche stellten die Erfinder der vorliegenden Anmeldung fest, daß durch Polymerisation eines Polyamidmonomeren in Gegenwart eines Tonminerals ein Verbundmaterial mit guter mechanischer Festigkeit und Wärmebeständigkeit entsteht, indem man das Polyamid und das Tonmineral darstellende schichtförmige Silicat auf molekularer Ebene innig miteinander vermischt; vgl. US-Anmeldung 909,472 entsprechend US-Patent Nr. 4,739,007.

Dieses Verbundmaterial wird in einem dreistufigen Verfahren, das eine Kontaktierstufe, eine Mischstufe und eine Polymerisationsstufe umfaßt, hergestellt. Diese Stufen werden nachstehend näher erläutert. Bei der Kontaktierstufe wird ein Tonmineral in einem Dispersionsmedium, wie Wasser, in Kontakt mit einem Quellmittel gebracht. Bei dieser Stufe erhält man einen das Dispersionsmedium enthaltenden Komplex, der durch das Polyamidmonomer bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Monomeren quillt. Anschließend wird dieser Komplex zur Entfernung des Dispersionsmediums getrocknet und sodann unter Verwendung eines Mörsers oder dergl. pulverisiert. Der getrocknete und pulverisierte Komplex wird in der Mischstufe mit einem Polyamidmonomer gemischt. Das erhaltene Gemisch wird in der Polymerisationsstufe erwärmt, um das im Gemisch enthaltene Polyamidmonomer zu polymerisieren. Auf diese Weise erhält man ein Verbundmaterial, das aus einem Polyamidharz und einem darin dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt ist.

Ein Nachteil des vorerwähnten Verfahrens besteht darin, daß die Kontaktierstufe eine groß bemessene Einrichtung erfordert und ein großer Energie- und Zeitaufwand zum Trocknen und Pulverisieren erforderlich ist. Dies führt zu hohen Produktionskosten und zu einer geringen Produktivität. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß in der Mischstufe der Komplex nicht gleichmäßig mit dem Polyamidmonomer vermischt wird, da es dem erhaltenen Gemisch an Fließfähigkeit fehlt. Dies führt zu einer mangelnden Homogenität des als Endprodukt erhaltenen Verbundmaterials.

Die Druckschrift DE-OS 36 32 865 beansprucht ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, bei dem zunächst ein Quellmittel in Kontakt mit einem Tonmaterial gebracht wird, um einen Komplex zu bilden. Anschließend wird der so erhaltene Komplex mit dem Polyamidmonomeren vermischt, und das daraus resultierende Gemisch wird zur Durchführung der Polymerisation auf eine bestimmte Temperatur erwärmt.

Die erste Stufe besteht darin, daß das Quellmittel mit einem Tonmaterial in Kontakt gebracht wird, wobei das Quellmittel am Tonmineral adsorbiert und ein Komplex gebildet wird, der der Quellung durch ein Polyamidmonomer unterliegen kann. Dies wird dadurch erreicht, daß man das Tonmineral in eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt an dem Quellmittel eintaucht und anschließend das behandelte Tonmineral zur Entfernung von überschüssigen Ionen mit Wasser wäscht oder daß man eine wäßrige Suspension des Tonminerals mit einem vorher mit einem Quellmittel behandelten Kationenaustauscherharz vermischt und dadurch den Ionenaustauschvorgang durchführt.

Die Druckschrift DE-OS 38 06 548 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, bei dem in einer Ionenaustauschstufe ein schichtförmiges Tonmaterial mit einem Oniumsalz einem Ionenaustauschschritt unterzogen wird; in einer Mischstufe das dem Ionenaustausch unterzogene Tonmineral mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes vermischt wird; in einer Polymerisationsstufe das aus der Mischstufe erhaltene Gemisch polymerisiert wird und anschließend in einer Knetstufe das Gemisch mit festem Kautschuk verknetet wird.

Für die Ionenaustauschstufe wird die Verwendung von Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem Lösungsmittel offenbart. Das durch die Ionenaustauschstufe erhaltene Gemisch kann direkt als solches (mit einem Gehalt an Wasser oder an Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel) in der nachfolgenden Stufe eingesetzt werden, oder es kann von dem Wasser oder dem Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel befreit werden, beispielsweise durch Filtrieren oder Gefriertrocknen. Die in der vorhergehenden Mischstufe erhaltene Mischung aus Tonmineral und Monomer und/oder Oligomer des Harzes wird danach der anschließenden Polymerisationsstufe unterzogen, in der das Monomere und/oder Oligomere des Harzes im Gemisch polymerisiert wird.

Die Druckschrift DE-OS 38 08 623 lehrt ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das eine Kontaktierstufe, bei der ein schichtförmiges Tonmineral mit einem Quellmittel in Gegenwart eines Dispersionsmediums in Kontakt gebracht wird, wobei ein Komplex entsteht; eine Mischstufe, bei der der Komplex mit einem Monomer eines Polyamids gemischt wird; und eine Polymerisationsstufe, bei der das im Gemisch enthaltene Monomer durch Erwärmen des Gemischs polymerisiert wird, umfaßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wirtschaftliches und mit hohem Wirkungsgrad ablaufendes Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials bereitzustellen, bei dem ein Minimum an Ausrüstung, Energie und Zeit erforderlich ist. Dieses Verbundmaterial sollte aus einem Polymer wie einem Polyamid und einem darin sehr gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat bestehen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurden erfindungsgemäß zahlreiche Untersuchungen durchgeführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das folgende Stufen umfaßt:

- eine Kontaktierstufe, bei der ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g mit einem Quellmittel in Gegenwart eines Dispersionsmediums in Kontakt gebracht wird;
- eine Mischstufe, bei der der das Dispersionsmedium enthaltende Komplex mit dem Monomeren eines Polymeren gemischt wird, wobei der Komplex 100 bis 3000 Gewichtsteile Dispersionsmedium pro 100 Gewichtsteile des Komplexes enthält; und
- eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer im Gemisch polymerisiert wird.

Erfindungsgemäß wird in der Kontaktierstufe ein das Dispersionsmedium enthaltender Komplex hergestellt, der direkt der anschließenden Mischstufe zugeführt wird. Dadurch entfallen die Stufen der Trocknung und Pulverisation des Komplexes, was die Wirtschaftlichkeit und den Wirkungsgrad des Verfahrens erhöht.

Ferner wird erfindungsgemäß der das Dispersionsmedium enthaltende Komplex in der Mischstufe mit einem Monomer vermischt. Bei dieser Stufe lassen sich die Komponenten leicht gleichmäßig vermischen, da es möglich ist, für Fließfähigkeit zu sorgen oder diese zu erhöhen. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Dispersion des schichtförmigen Silicats im herzustellenden Verbundmaterial. Dies gewährleistet auch die Herstellung eines Verbundmaterials mit einem Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung, was wiederum zu einem Verbundmaterial führt, das in Bezug auf mechanische Festigkeit, Elastizitätsmodul und Wärmebeständigkeit verbessert ist.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

In der ersten Stufe (Kontaktierstufe) wird ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g in Kontakt mit einem Quellmittel in Gegenwart eines Dispersionsmediums gebracht. Diese Stufe führt dazu, daß das Tonmineral das Quellmittel adsorbiert und ein Komplex gebildet wird, der nach Kontakt mit einem geschmolzenen Monomer eines Polymeren oder mit einem Gemisch des Monomeren und des Dispersionsmediums quillt.

Der Kontakt wird erreicht, in dem man ein Tonmineral in ein das Quellmittel enthaltendes Dispersionsmedium taucht und anschließend das Tonmineral zur Entfernung von überschüssigen Ionen wäscht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein in einem Dispersionsmedium suspendiertes Tonmineral mit einem Kationenaustauscherharz, das vorher mit einem Quellmittel behandelt worden ist, in Kontakt zu bringen und dabei einen Ionenaustausch durchzuführen.

Beim Tonmineral kann es sich um beliebige natürliche oder synthetische Produkte mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g handeln, die eine große Oberfläche zum Kontakt mit dem Monomer aufweisen. Beispiele für derartige Tonminerale sind Smectit-Tonminerale (wie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit und Stevensit) sowie Vermiculit und Halloysit.

Das Tonmineral ist aus einem schichtförmigen Silicat zusammengesetzt. Dieses schichtförmige Silicat verleiht dem Polymermaterial gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Wärmebeständigkeit. Beim schichtförmigen Silicat handelt es sich um ein schichtförmiges Blattsilicat, das aus Magnesiumsilicatschichten oder Aluminiumsilicatschichten zusammengesetzt ist, wobei die Schichten jeweils eine Dicke von 0,7 bis 1,2 nm (7–12 Å) aufweisen. Diese schichtförmigen Silicate sind aufgrund des isomorphen Ionenaustausches negativ geladen. Sie unterscheiden sich je nach Dichte und Verteilung der negativen Ladung voneinander in bezug auf charakteristische Eigenschaften. Die bevorzugte Dichte der negativen Ladung ist so beschaffen, daß eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm² (25–200 Å²) auf der Schichtoberfläche besetzt.

Das Tonmineral muß eine Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g aufweisen. Bei einer über der Obergrenze liegenden Kapazität kommt es aufgrund einer hohen Bindungsstärke zwischen den Schichten nicht zu einer feinen Dispersion des Tonminerals auf molekularer Ebene. Bei einer unterhalb der Untergrenze liegenden Kapazität adsorbiert das Tonmineral das Quellmittel nicht in ausreichendem Masse, so daß nicht der gewünschte Komplex entsteht.

Im übrigen soll das Tonmineral vorzugsweise vorher mit einem Mischer, einer Kugelmühle, einer Vibrationsmühle, einer Stößmühle, einer Strahlmühle oder einer Pulverisiervorrichtung zu Teilchen der gewünschten Form und Größe zermahlen werden.

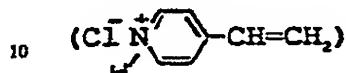
Das Quellmittel bewirkt eine Erweiterung des Zwischenschichtabstands des Tonminerals, wodurch es möglich wird, daß das Tonmineral Monomere in den Zwischenschichtraum aufnimmt. Es handelt sich um eine Verbindung mit einem Oniumion und einer funktionellen Gruppe, die zur Reaktion und Bindung mit einer polymeren Verbindung in der Lage ist. Beispiele für Oniumionen sind Ammoniumionen ($-\text{NH}_3^+$), Trimethylammoniumionen ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), Trimethylphosphoniumionen ($-\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$), und Dimethylsulfoniumionen ($-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$). Beispiele für funktionelle Gruppen sind Vinylgruppen, Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Epoxygruppen und Aminogruppen. Die Quellmittel können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Sofern es sich beim Polymer um ein Polyamid handelt, wird ein Quellmittel bevorzugt, das ein Oniumion mit einer Carboxylgruppe bildet ($\text{X}^+ - \text{R} - \text{COOH}$), wobei X^+ ein Oniumion, wie ein Ammoniumion ($-\text{NH}_3^+$) bedeutet und R einen Alkylrest bedeutet, der eine durch $(\text{CH}_2)_n$ wiedergegebene Alkylkette enthält und in der Alkylkette eine Verknüpfung mit einer Phenylengruppe



oder einer Vinylengruppe ($-\text{HC}=\text{CH}-$) enthalten kann.

Beispiele für das Quellmittel sind Verbindungen mit einem 4-Amino-n-buttersäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$), 6-Amino-n-capronsäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$), ω -Aminocaprylsäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_7\text{H}_{14}\text{COOH}$), 10-Aminodec-

ansäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$), 12-Aminododecansäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{COOH}$), 14-Aminotetradecansäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{COOH}$), 16-Aminohexadecansäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{COOH}$) und 18-Aminooctadecansäureion ($\text{NH}_3^+ \text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{COOH}$). Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Wenn es sich bei der Polymerverbindung um ein Vinylpolymer handelt, wird das Quellmittel unter Verbindungen mit einem Gehalt an Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniumchlorid ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) oder 4-Vinylpyridiniumchlorid



ausgewählt. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Das Dispersionsmedium dispergiert das schichtförmige Silicat, was ermöglicht, daß dieses leicht in Kontakt mit dem Quellmittel gelangt. Die Art des Dispersionsmediums hängt vom zu verwendenden Tonmineral, Quellmittel und Monomer ab. Dispersionsmedien werden bevorzugt, die das Tonmaterial gleichmäßig dispergieren und eine gute Mischbarkeit mit dem Quellmittel und dem Monomer aufweisen. Beispiele für Dispersionsmedien sind Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Essigsäure, Ameisensäure, Pyridin, Anilin, Phenol, Nitrobenzol, Acetonitril, Aceton, Methylethylketon, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Propylencarbonat, 2-Methoxyethanol, Ether, Tetrachlorkohlenstoff und n-Hexan. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Eines oder mehrere Arten von Dispersionsmedien sollen vorzugsweise unter Wasser, Methanol und Ethanol ausgewählt sein, wenn es sich beim Tonmineral um Montmorillonit und beim Polymer um Polyamid handelt. Der in der Kontaktierstufe erhaltene Komplex weist die Eigenschaft auf, daß er unter Einwirkung eines geschmolzenen Monomeren oder eines Gemisches aus Monomer und Dispersionsmedium quillt. Die Quellung erfolgt, wenn das geschmolzene Monomer oder das Gemisch aus Monomer und Dispersionsmedium in den Zwischenschichtraum eindringt und diesen erweitert. Die Antriebskraft für die Quellung ist auf die Affinität des Oniums im Komplex zum geschmolzenen Monomer oder zum Gemisch aus Monomer und Dispersionsmedium zurückzuführen.

Der in der Kontaktierstufe erhaltene Komplex enthält das Dispersionsmedium. Er kann direkt in der anschließenden Mischstufe eingesetzt werden, er kann aber auch nach teilweiser Entfernung des Dispersionsmediums durch Vakuumfiltration, zentrifugale Abtrennung oder Dekantieren verwendet werden. Im letztgenannten Fall wird das Dispersionsmedium auf solche Weise entfernt, daß es im Komplex in einem Anteil von 100 bis 3000 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Komplexes verbleibt. Bei einem Anteil von weniger als 100 Gewichtsteilen ist der Komplex nicht gleichmäßig mit dem Monomer vermischt. Übersteigt der Anteil andererseits 3000 Gewichtsteile, so dauert es zu lange, bis das Dispersionsmedium bei der Polymerisationsstufe aus dem Verbundmaterial abdestilliert.

In der zweiten Stufe (Mischstufe) wird der in der vorstehenden Kontaktierstufe erhaltene Komplex, der das Dispersionsmedium enthält, mit einem Monomer vermischt. Beim Monomer handelt es sich um eine Verbindung, die bei der Polymerisation ein Polymer bildet, das die Grundkomponente für das Verbundmaterial darstellt.

Beispiele für Polymere sind Polyamidharze, Vinylpolymere, hitzehärtende Harze, Polyesterharze, Polyimidharze, Polyphenylensulfid, Polyacetal, Polyphenylenoxid, Polycarbonat, Polysulfon, Polyethersulfon, Fluorethylenharze, Kautschuk und andere beliebige Polymere. Sie können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Beispiele für Monomere von Polyamidharzen sind Aminosäuren wie 6-Amino-n-Capronsäure und 12-Aminododecansäure, Nylonsalze, wie das Adipinsäuresalz von Hexamethyldiamin, und Lactame, wie Caprolactam, Butyrolactam, Capryllactam und Dodecanolactan.

Beispiele für Monomere von Vinylpolymeren sind Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Norbornadien, N-Vinylcarbazol, Vinylpyridin, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 1-Buten, Isobuten, Vinylidencyanid, 4-Methylpenten-1, Vinylacetat, Vinylisobutylether, Methylvinylketon, Phenylvinylketon, Phenylvinylsulfid und Acrolein.

Beispiele für Monomere von hitzehärtenden Harzen sind solche von Phenolharzen, Epoxyharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Alkydharzen, Furanharzen, Harnstoffharzen, Melaminharzen, Polyurethanharzen und Anilinharzen.

Beispiele für Monomere von Fluoräthylenharzen sind Tetrafluorethylen und Chlortrifluorethylen.

In der Mischstufe erfolgt das Mischen des das Dispersionsmedium enthaltenden Komplexes mit dem Monomer eines Polymeren durch mechanische Mittel, z. B. einen Mischer.

Das in der Mischstufe erhaltene Gemisch kann direkt in der anschließenden Polymerisationsstufe oder nach Abdestillieren des Dispersionsmediums eingesetzt werden. Die Destillation des Dispersionsmediums kann durch Erwärmen des Gemisches in einem Stickstoffstrom durchgeführt werden. Die Erwärmungstemperatur beträgt 120 bis 220°C, wenn es sich beim Dispersionsmedium um Wasser handelt.

In der dritten Stufe (Polymerisationsstufe) wird das Monomer, das in dem in der vorhergehenden Mischstufe gebildeten Gemisch enthalten ist, unter Bildung des gewünschten Verbundmaterials polymerisiert. Die Polymerisation in dieser Stufe wird auf verschiedene Arten je nach Art des ausgewählten Monomeren durchgeführt. Ferner erlaubt die Stufe die Verwendung von unterschiedlichen Katalysatoren und Beschleunigern für die Polymerisation.

Im übrigen kann der Anteil des Dispersionsmediums in den einzelnen Stufen aus der Menge des in der Kontaktierstufe zugesetzten Dispersionsmediums und aus der Menge des in den einzelnen Stufen abdestillierten Dispersionsmediums bestimmt werden. Dieser Anteil kann auch direkt durch Analyse eines kleinen Teils des

Reaktionsprodukts mittels IR-Spektroskopie bestimmt werden.

Das auf die vorstehende Weise hergestellte Verbundmaterial besteht aus einem Polymer und einem darin gleichmäßig dispergiertem schichtförmigem Silicat. Das schichtförmige Silicat weist eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Schicht-Schicht-Abstand von mehr als 3,0 nm (30 Å) auf. Ferner ist das schichtförmige Silicat teilweise über ionische Bindungen mit der Polymerkette verknüpft.

Der Anteil des Silicats im Polymer soll vorzugsweise 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polymer betragen. Bei einem Anteil von weniger als 0,05 Gewichtsteilen bewirkt das Silicat nicht den gewünschten Verstärkungseffekt. Bei einem Anteil von mehr als 150 Gewichtsteilen handelt es sich beim gebildeten Verbundmaterial lediglich um ein nicht-verformbares Pulver der Zwischenschichtverbindung, was auf den unzureichenden Polymergehalt zurückzuführen ist.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial besitzt eine solche Struktur, daß das negativ geladene Tonmineral darstellende schichtförmige Silicat über ionische Bindungen an Oniumionen, wie Ammoniumionen (NH_3^+) und Trimethylammoniumionen ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), die sich vom Quellungsmittel ableiten, gebunden ist und die gebildete Gruppe über kovalente Bindungen mit der Hauptkette oder Nebenkette des Polymeren verknüpft ist.

Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Verbundmaterial kann direkt durch Spritzgießen oder Formpressen zu Formkörpern verformt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, Formkörper unter Durchführung der vorerwähnten Polymerisationsreaktion in einer Form zu erhalten.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zunächst wird ein wasserhaltiger Komplex auf folgende Weise hergestellt. 100 g Montmorillonit der Präfabrik Yamagata, Japan (mit einer Kationenaustauscherkapazität von 119 Milliäquivalent pro 100 g und einer Fläche von $1,06 \text{ nm}^2$ (106 Å^2 pro negative Ladung) werden in 1,75 Liter Wasser dispergiert. Die Dispersion wird mit 51,2 g 12-Aminododecansäure und 6 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und anschließend 60 Minuten bei 80°C gemischt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird der wasserhaltige Komplex durch Abnutschen gewonnen. Der Wassergehalt des Komplexes ist in Tabelle I angegeben.

Dieser wasserhaltige Komplex wird in der in Tabelle I angegebenen Menge mit 100 g ϵ -Caprolactam in einem mit einem Rührer ausgerüsteten Autoklaven umgesetzt. Die Reaktanten werden unter Rühren und unter einem Stickstoffstrom auf 180°C erwärmt, um Wasser abzudestillieren. Bei einer Verminderung des Wassergehalts auf 0,5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Monomer wird der Autoklav geschlossen. Die Reaktanten werden zwei Stunden auf 250°C erwärmt. Sodann werden die Reaktanten 3 bis 12 Stunden unter einem Stickstoffstrom auf 250°C erwärmt. Auf diese Weise erhält man vier Arten von Verbundmaterialien (mit Nummer 1–4 bezeichnet).

Zu Vergleichszwecken werden drei Arten von Verbundmaterialien (mit Nummer C1–C3 bezeichnet) auf folgende Weise hergestellt. Der auf die vorstehende Weise erhaltene wasserhaltige Komplex wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gefriergetrocknet und sodann unter Verwendung eines Mörsers zerkleinert. Der zerkleinerte Komplex wird in der in Tabelle I angegebenen Menge mit 100 g ϵ -Caprolactam und 0,5 g Wasser zwei Stunden im vorerwähnten Autoklaven (verschlossen) bei 250°C umgesetzt.

Die Reaktanten werden sodann weitere 3 bis 5 Stunden bei 250°C unter einem Stickstoffstrom erwärmt, um die Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu vervollständigen.

Die vorerwähnten 7 Arten von Verbundmaterialien werden unter Verwendung einer Hammermühle zerkleinert, anschließend mit heißem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Vom Polyamid im Verbundmaterial werden durch Gelpermeationschromatographie das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) und die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n , wobei M_w das Gewichtsmittel des Molekulargewichts bedeutet) ermittelt. Ferner wird der Zwischenschichtabstand des Silicats durch Röntgenbeugungsspektroskopie unter Anwendung der Pulvermethode gemessen. Der Zwischenschichtabstand beträgt beim Komplex aus 12-Aminododecansäure und Montmorillonit 1,6 nm (16 Å).

Die für das gesamte Verfahren (von der Kontaktierstufe bis zur Polymerisationsstufe) durchschnittlich erforderliche Zeit ist in Tabelle I angegeben. Ferner werden die Verbundmaterialien, 1, 2, 3, C1, C2 und C3 zu Teststücken verformt, die gemäß ASTM einem Zugtest und einem Wärmeverformungstest unterworfen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle I

| Probe Nr. | Polymerisationsbedingungen | | | | | Ausbeute an Verbund- material (%) | M_n ($\times 10^4$) | M_w/M_n | Zwischen- schichtab- stand des Silicats (nm (Å)) | Zeit für das gesamte Ver- fahren (h) |
|--------------|----------------------------|---------------------------|----------|-----------------------------------|-----|--|-------------------------|-------------|--|--|
| | Monomer | wasserhaltiger Komplex | | Polymeri- sations- zeit (h) | | | | | | |
| | | Komplex* | Wasser** | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 1 | 100 | 2,0 | 18,0 | 5 | >90 | 3,3 | 5,0 | >10 (>100) | 11 | |
| 2 | 100 | 5,3 | 47,7 | 6 | >90 | 2,5 | 4,8 | >10 (>100) | 12 | |
| 3 | 100 | 8,7 | 78,3 | 7 | >90 | 2,4 | 5,3 | >10 (>100) | 13 | |
| 4 | 100 | 5,3 | 265 | 6 | >90 | 2,4 | 4,9 | >10 (>100) | 20 | |
| C1 | 100 | 2,0 | 0 | 5 | >90 | 3,2 | 5,6 | >10**(>100) | 64 | |
| C2 | 100 | 5,3 | 0 | 6 | >90 | 2,3 | 5,2 | >10**(>100) | 65 | |
| C3 | 100 | 8,7 | 0 | 7 | >90 | 1,8 | 6,0 | >10**(>100) | 66 | |

* Mengen in Gewichtsprozent

** teilweise <3,0

Tabelle II

| Probe Nr. | Festigkeit ($\times 10^7 \text{ N/mm}^2$) | Zugtest | | Wärmetest Formbeständigkeit (°C) |
|--------------|--|----------------|---|--|
| | | Dehnung (%) | Modul ($\times 10^7 \text{ N/mm}^2$) | |
| 1 | 7,9 | 25 | 263 | 125 |
| 2 | 8,3 | 5,2 | 290 | 145 |
| 3 | 8,4 | 4,1 | 322 | 157 |
| C1 | 7,5 | 20 | 255 | 115 |
| C2 | 8,0 | 5,0 | 282 | 132 |
| C3 | 8,2 | 3,9 | 307 | 153 |

Die in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Verbundmaterialien enthalten Polyamid mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung und einem geringen Zahlenmittel des Molekulargewichts, was auf das heterogene Reaktionssystem zurückzuführen ist. Demgegenüber enthalten die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien Polyamid mit einer vergleichsweise engen Molekulargewichtsverteilung und einem hohen Zahlenmittel des Molekulargewichts, was auf das homogene Reaktionssystem zurückzuführen ist.

In den gemäß den Vergleichsbeispielen erhaltenen Verbundmaterialien ist das Silicat gleichmäßig dispergiert, wobei die Zwischenschicht teilweise dünner als 3,0 nm (30 Å) ist. Demgegenüber ist in den erfindungsgemäßen Verbundmaterialien das Silicat gleichmäßig auf molekularer Ebene dispergiert. Die für das gesamte Verfahren erforderliche Zeit beträgt bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1/5 bis 1/6 der in den Vergleichsbeispielen erforderlichen Zeit. Ferner geht aus Tabelle II hervor, daß die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien in bezug auf Festigkeit, Modul und Wärmebeständigkeit den Produkten der Vergleichsbeispiele überlegen sind.

Beispiel 2

Zunächst wird ein ein Dispersionsmedium enthaltender Komplex gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Abänderung, daß synthetisches Saponit (mit einer Kationenaustauscherkapazität von 100 Milliäquivalent pro 100 g und einer Fläche von 1,26 nm² (126 Å²) pro negativer Ladung) als Tonmineral und Ethanol als Dispersionsmedium verwendet wird. Der erhaltene Komplex enthält Ethanol (Dispersionsmedium) gemäß den Angaben in Tabelle III.

Der auf diese Weise hergestellte, das Dispersionsmedium enthaltende Komplex wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zu einem Verbundmaterial (Probe Nr. 5) verarbeitet, mit der Abänderung, das 50 Gewichtsteile des das Dispersionsmedium enthaltenden Komplexes mit 100 Gewichtsteilen ϵ -Caprolactam umgesetzt werden.

Zu Vergleichszwecken wird ein Verbundmaterial (Probe Nr. C4) auf die vorstehende Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß der das Dispersionsmedium enthaltende Komplex 24 Stunden vor der Anwendung bei 120°C vakuumgetrocknet wird.

Das erhaltene Verbundmaterial wird durch Röntgenbeugungsspektroskopie untersucht. Die Probe Nr. 5 ergibt keinen Peak ($d(001) = 1,85 \text{ nm}$ (18,5 Å)), der der (001)-Ebene von Saponit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Saponitschichten gleichmäßig auf molekularer Ebene dispergiert sind. Demgegenüber ergibt die Probe Nr. C4 einen der (001)-Ebene von Saponit zuzuordnenden Peak. Dies zeigt die Anwesenheit von einigen Schichten (mit einem Schichtabstand von weniger als 3,0 nm (30 Å)), die nicht vollständig expandiert sind.

Die Proben werden gemäß Beispiel 1 auf den Silicat-Zwischenschichtabstand, den Zugmodul und die Formbeständigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammen mit der für das Gesamtverfahren erforderlichen Zeit angegeben.

Tabelle III

| | Probe | Komplex | Ethanol | Zwischenschicht- | Modul | Formbestän- | Zeit für das | |
|----|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|------------------|--|
| 5 | Nr. | (Gew.- teile) | (Gew.- teile) | abstand des Silicats nm(Å) | (N/mm ²) | digkeit ° (°C) | Verfahren (h) | |
| 10 | 5 | 5 | 45 | >10 (>100) | 2,60x10 ⁹ | 123 | 14 | |
| | C4 | 5 | 0 | >10* (>100) | 2,35x10 ⁹ | 110 | 38 | |
| 15 | * teilweise <3,0 | | | | | | | |

20 Aus Tabelle III geht hervor, daß das erfindungsgemäße Verbundmaterial dem Vergleichsverbundmaterial in bezug auf Modul und Wärmebeständigkeit überlegen ist. Ferner beträgt beim erfindungsgemäßen Produkt die Zeit für das Gesamtverfahren im Vergleich zum Vergleichsbeispiel weniger als die Hälfte.

Beispiel 3

25 Zunächst wird ein ein Dispersionsmedium enthaltender Komplex gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Abänderung, daß ein Ammoniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe der nachstehend angegebenen Formel



als Quellmittel und ein 1 : 1 (Vol.)-Gemisch aus Wasser und N,N-Dimethylformamid (DMF) als Dispersionsmedium verwendet werden. Der erhaltene Komplex enthält 95 Gewichtsteile Dispersionsmedium pro 5 Gewichtsteile Komplex.

35 100 Gewichtsteile des das Dispersionsmedium enthaltenden Komplexes werden mit 100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat (MMA) als Monomer eines Vinylpolymeren und 0,5 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat als radikalischem Polymerisationsinitiator vermischt. Man erhält ein weißes gleichmäßiges Gemisch. Das Gemisch wird 5 Stunden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Man erhält eine viskose Flüssigkeit. Nach Entfernen des Dispersionsmediums wird die viskose Flüssigkeit zur Umfällung des Polymethylmethacrylats in Methanol eingetropt. Man erhält ein Verbundmaterial (Probe Nr. 6).

40 Durch IR-, NMR- und Elementaranalyse ergibt sich, daß das erhaltene Verbundmaterial aus Polymethylmethacrylat und 5,7% Montmorillonit zusammengesetzt ist. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnenden Peak. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten des Montmorillonits gleichmäßig im Polymer dispergiert sind.

45 Das Polymer zeigt bei der Gelpermeationschromatographie ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von $9,15 \times 10^4$ und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) von $3,80 \times 10^5$. Das Verbundmaterial besitzt eine Schmelzviskosität von 2300 Pa·s (220°C, Schergeschwindigkeit = 370 s^{-1}). Das Verbundmaterial läßt sich durch Spritzgießen verformen. Das verformte Produkt behält seine Form im Temperaturbereich von der Glasumwandlungstemperatur (T_g) bis 250°C.

50 Zu Vergleichszwecken wird ein Verbundmaterial (Probe Nr. C5) auf die Vorstehende Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß der das Dispersionsmedium enthaltende Komplex nach dem Waschen 48 Stunden bei 120°C unter vermindertem Druck getrocknet wird und der getrocknete Komplex vor der Anwendung zerkleinert wird. Der getrocknete Komplex erfährt durch MMA keine Quellung, sondern eine Ausfällung. Nach Polymerisation und Rühren ergibt das Gemisch einen heterogenen Feststoff. Die Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt, daß das Verbundmaterial einen der (001)-Ebene zuzuordnenden Peak bei $2\theta = 6,2^\circ$ (entsprechend $d = 1,65 \text{ nm}$ (16,5 Å)) besitzt. Dies zeigt, daß die Schichten des Montmorillonits sehr wenig expandiert sind. Beim Verformen ergibt das Verbundmaterial einen Formkörper, der sich bei einer Temperatur oberhalb der Glasumwandlungstemperatur leicht verformt.

60 Zu Vergleichszwecken wird ein Verbundmaterial (Probe Nr. C6) auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß 5 Gewichtsteile des Komplexes, der der Vakuumtrocknung und der Zerkleinerung unterworfen worden ist, zu 95 Gewichtsteilen eines 1 : 1-Gemisches (Volumenteile) aus Wasser und DMF gegeben werden. Der Komplex erfährt durch das Wasser-DMF-Gemisch und Monomer eine Quellung und unterliegt einer gleichmäßigen Polymerisationsreaktion. Die Röntgenbeugungsspektroskopie des Verbundmaterials ergibt keinen der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnenden Peak. Dies zeigt, daß die Montmorillonitschichten gleichmäßig dispergiert sind.

65 Die drei Proben des Verbundmaterials werden gemäß Beispiel 1 auf ihren Silicat-Zwischenschichtabstand und den Zugmodul untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammen mit der für das Gesamtverfahren

erforderlichen Zeit angegeben.

Tabelle IV

| Probe Nr. | Zwischenschichtabstand des Silicats, nm (Å) | Zugmodul (GPa) | Zeit für das ge- samte Verfahren (h) |
|-----------|--|-------------------|--|
| 6 | > 10 (>100) | 5,68 | 12 |
| C5 | > 2,1 (21) | 3,20 | 62 |
| C6 | > 10* (>100) | 5,01 | 62 |

* teilweise < 3,0

Aus Tabelle IV geht hervor, daß das Verbundmaterial im erfindungsgemäßen Beispiel den Produkten der Vergleichsbeispiele in Bezug auf den Modul überlegen ist. Ferner beträgt die für das Gesamtverfahren erforderliche Zeit beim erfindungsgemäßen Beispiel etwa 1/5 des Vergleichsbeispiels.

Beispiel 4

Zunächst wird ein wasserhaltiger Komplex auf folgende Weise hergestellt. 100 g Vermiculit (mit einer Kationenaustauscherkapazität von 140 Milliäquivalent pro 100 g und einer Fläche von 0,901 nm² (90,1 Å²) pro negative Ladung) als Tonmineral werden in 1,75 Liter Wasser dispergiert. Die Dispersion wird mit 51,2 g 12-Aminododecansäure und 6 ml konz. Salzsäure versetzt und anschließend 24 Stunden bei 80°C gemischt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird der wasserhaltige Komplex durch Filtration unter vermindertem Druck und Verwendung einer Nutsche gewonnen. Der erhaltene Komplex enthält 80 Gewichtsteile Wasser pro 20 Gewichtsteile wasserfreiem Komplex.

25 Gewichtsteile des wasserhaltigen Komplexes werden mit 70 Gewichtsteilen Epichlorhydrin und 30 Gewichtsteilen Bisphenol-A (in beiden Fällen handelt es sich um Monomere eines hitzehärtenden Harzes) und 30 Gewichtsteilen einer 40%igen wäßrigen NaOH-Lösung vermischt und anschließend 3 Stunden bei 120°C gerührt. Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt das erhaltene Verbundmaterial (Probe Nr. 7) keinen der (001)-Ebene von Vermiculit zuzuordnenden Peak. Dies zeigt, daß die Vermiculitschichten gleichmäßig dispergiert sind.

Zu Vergleichszwecken wird ein Verbundmaterial (Probe Nr. C7) auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß der wasserhaltige Komplex mit dem Monomeren des hitzehärtenden Harzes nach dem Trocknen unter vermindertem Druck vermischt wird. Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie zeigt dieses Verbundmaterial einen kleinen, der (001)-Ebene von Vermiculit zuzuordnenden Peak. Dies zeigt die Anwesenheit von Schichten (mit einem Schichtabstand von weniger als 3,0 nm (30 Å)), die nicht vollständig expandiert sind.

Die vorerwähnten beiden Verbundmaterialien werden jeweils mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon vermischt. Die Gemische werden durch Formpressen bei 200°C verformt. Die verformten Produkte werden auf den Silicat-Zwischenschichtabstand, die Formbeständigkeit und die Izod-Schlagzähigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammen mit der für das Gesamtverfahren erforderlichen Zeit angegeben.

Tabelle V

| Probe Nr. | Zwischenschicht- abstand des Silicats (nm(Å)) | Wärmebe- ständigkeit (°C) | Izod-Schlag zähigkeit (J/m) | Zeit für das Verfahren (h) |
|-----------|---|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 7 | >10 (>100) | 208 | 1,08 | 36 |
| C7 | >10* (>100) | 189 | 0,32 | 90 |

* teilweise < 3,0

Aus Tabelle V geht hervor, daß das erfindungsgemäße Verbundmaterial dem Produkt des Vergleichsbeispiels in bezug auf Wärmebeständigkeit und Schlagzähigkeit überlegen ist.

Ferner ist beim erfindungsgemäßen Beispiel die Zeit für das Gesamtverfahren kürzer als beim Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das folgende Stufen umfaßt:
- eine Kontaktierstufe, bei der ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g mit einem Quellmittel in Gegenwart eines Dispersionsmediums in Kontakt gebracht wird;
 - 10 — eine Mischstufe, bei der der das Dispersionsmedium enthaltende Komplex mit dem Monomeren eines Polymeren gemischt wird, wobei der Komplex 100 bis 3000 Gewichtsteile Dispersionsmedium pro 100 Gewichtsteile des Komplexes enthält; und
 - eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer im Gemisch polymerisiert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem schichtförmigen Tonmineral um mindestens eine Art der folgenden Mineralien handelt: Smectit-Tonmineralien, Vermiculit und Halloysit.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Quellmittel eine Verbindung ist, die sowohl ein Oniumion als auch eine funktionelle Gruppe aufweist, die zur Reaktion mit dem Polymer befähigt ist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Kontaktierstufe erhaltene Komplex einer Stufe unterworfen wird, bei der vor der Mischstufe das Dispersionsmedium teilweise entfernt wird.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65